

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-025798

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

C07C 39/16

C07C 37/82

// C07B 61/00

(21)Application number : 05-168803

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD  
TSUKISHIMA KIKAI CO LTD

(22)Date of filing : 08.07.1993

(72)Inventor : KODAMA MASAHIRO  
SAKAKIBARA YASUKURA  
TAKEGAMI KEIZO  
SUDA HIDEKI

### (54) PRODUCTION OF HIGHLY PURE BISPHENOL A

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce the highly pure bisphenol A from the adduct crystals of bisphenol A to phenol.

CONSTITUTION: A method for producing highly pure bisphenol A comprises reacting phenol with acetone in the presence of an acid catalyst, crystallizing the bisphenol A-phenol adduct from the phenol solution of the produced bisphenol A, separating the produced crystals from the solution, and furthermore subjecting the crystals to dissolution, crystallization, and solid-liquid separation operations once to plural times.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-25798

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/16		9159-4H		
37/82		9159-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-168803	(71) 出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)7月8日	(71) 出願人	000165273 月島機械株式会社 東京都中央区佃2丁目17番15号
		(72) 発明者	児玉 正宏 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
		(72) 発明者	網原 保藏 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大谷 保 最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 高純度ビスフェノールAの製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶からえられるビスフェノールAの純度をあげること。

【構成】 フェノールとアセトンを経触媒の存在下に反応させ得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAのフェノール付加物結晶を晶析させ、固液分離した後、更にこの結晶を溶解、晶析、固液分離操作を1乃至複数回繰り返すことによる高純度ビスフェノールAの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンとを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールの付加物を晶析させ、生成したスラリーの固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、スラリーの固液分離後フェノールの除去前に、更に少なくとも1回、ビスフェノールAとフェノールの付加物をフェノール含有溶液で溶解し、晶析させた後スラリーの固液分離を繰り返すことを特徴とする高純度ビスフェノールAの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに相当するビスフェノールAのフェノール溶液から高純度ビスフェノールAを製造する方法に関する。より詳しくは、ビスフェノールAのフェノール付加物の溶解、晶析及び固液分離の操作の繰り返しを行う高純度ビスフェノールAの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 ビスフェノールAはエポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂等の主原料として広く用いられているが、これら樹脂の特殊用途において要求される高品質化のためには高純度のビスフェノールAが必要になる。この特殊用途の一つとして、例えばポリカーボネート樹脂においては近年光学材料としての需要が増大し、従来以上に無色で高純度のビスフェノールAの供給が要求されている。

【0003】 ビスフェノールAは工業的には通常アセトンとフェノールを酸触媒の存在下で反応させて製造されるが、反応生成物ビスフェノールA中に触媒が残留混在した場合はビスフェノールAを分解する作用を持つにもかかわらず、これを完全又は可及的微量に分離除去する技術はなく、この技術の開発が強く望まれてきた。従来、上記問題を解決する方法として、液状反応生成物をビリジル基を有する弱塩基性イオン交換樹脂と接触中和させる方法(特開平1-211543号)、晶析操作で得られたビスフェノールAのフェノール付加物結晶を溶解し、弱塩基性イオン交換樹脂と強酸性イオン交換樹脂に接触させる方法(特開昭49-1543号)の他ビスフェノールAのフェノール付加物結晶を分離した母液中の残存酸触媒の化学的処理による、該母液の再利用性向上方法(特開平1-156937、同2-72131、同2-72133、同2-25437、同2-121940、同4-117341)等も開示されている。しかし、これらの方法は化学反応を利用した処理方法であり、絶えずイオン交換樹脂の再生、交換の操作が必要であり、製品中への塩の混入、中和用イオン交換樹脂から溶出する塩基性物質の混入といった新たな問題が発生す

る。更に、酸触媒の他、反応に伴う各種副生成物である不純物はビスフェノールAの着色等に直接間接に作用するため、この不純物の除去も必要である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は従来のような化学的反応を伴う除去方法を採用しないことにより、化学反応に伴う新たな問題を発生しないようにした、ビスフェノールAのフェノール付加物の晶析物中に残留する酸触媒その他の不純物を完全にまたは可及的微量にまで除去することができる高純度ビスフェノールAの製造方法を見出すことにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はこの課題を解決すべく鋭意研究をした結果、ビスフェノールAのフェノール付加物の晶析、固液分離後、更にフェノール溶液で溶解し、続いて該付加物の晶析、固液分離を行えば、純度の高いビスフェノールAのフェノール付加物を得ることができ、これからフェノールを分離することにより高純度のビスフェノールAを得ることができることを見だし、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は酸触媒の存在下にフェノールとアセトンとを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールの付加物を晶析させ、生成したスラリーの固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、スラリーの固液分離後フェノールの除去前に、更に少なくとも1回、ビスフェノールAとフェノールの付加物をフェノール含有溶液で溶解し、晶析させた後スラリーの固液分離を繰り返す高純度ビスフェノールAの製造方法にある。以下、本発明の内容を詳細に説明する。

【0006】 ビスフェノールAを製造するにあたり、フェノールとアセトンの反応生成物からビスフェノールAのフェノール付加物を製造する場合の反応触媒としては、酸触媒が最も一般的であり、具体的には塩酸と酸性イオン交換樹脂が使用される。これら触媒成分の少なくとも一部は、フェノールとアセトンの反応生成物のフェノール溶液中に溶出し、ビスフェノールAのフェノール付加物晶析スラリーの液中に移行し、一部は上記ビスフェノールAのフェノール付加物結晶層の中に混在する結果となる。

【0007】 従って通常は、このフェノールとアセトンの反応生成物のフェノール溶液は脱触媒工程、未反応物回収工程、濃縮工程等を経て溶液状またはスラリー状で晶析工程に移される。晶析槽内での晶析方法としては特に限定されるわけではないが、蒸発晶析工程をとる直接冷却法及び外部循環熱交換器またはジャケット使用による間接冷却法が最も一般的である。

【0008】 晶析槽に移送されるフェノールとアセトンの反応生成物含有フィード液は、晶析効率の点で可及的に低温であることが望ましく、晶析槽前段にプレクーラ

一を設置することが好ましい。しかし、フィード液は溶液状またはスラリー状のいずれにしてもビスフェノールAとフェノールの付加物結晶粒の過剰の析出があった場合は輸送操作が困難になるので、上記過剰の析出は避けることが望ましい。晶析槽にフィードされる液中のビスフェノールA濃度は、晶析操作により生成するビスフェノールAのフェノール付加物結晶の大きさと、該付加物生成に巻き込まれる不純物濃度の制御上、10～50重量%程度の範囲に制御することが好ましいが、勿論ビスフェノールAの濃度が高いほど後工程における付加物の晶析操作時の結晶回収率は高い。晶析槽における晶析操作によるビスフェノールAのフェノール付加物結晶濃度は、10～50重量%程度の範囲に制御することが好ましい。この濃度は高い程該付加物の回収率は向上し、有利であることは当然であるが、濃度が高くなればその弊害例えば、高スラリー濃度化に基づく配管輸送抵抗の増大等が発生し好ましくない。通常は10～40重量%、好ましくは20～30重量%程度に制御される。

【0009】晶析槽の操作温度は上記フィード液のビスフェノールA濃度及びスラリー濃度により左右され、これを考慮して選ばれるが、通常は20～80℃、より好ましくは30～70℃に制御される。この場合、高い操作温度はスラリーの母液中のビスフェノールAの溶解度を増加させ、晶析収率を低下させるが、低温に過ぎるとスラリーの粘度増大による配管輸送が困難になり、共に好ましくない。

【0010】上記晶析槽の温度操作は前記間接冷却法に相当するが、蒸発晶析による直接冷却法をとる場合は、スラリーの母液中の水分は可及的に少ない方がよいが、多くとも5～15重量%程度であり、それ以下が好ましい。水分の上昇は、スラリーの母液へのビスフェノールAの溶解度の増大につながるので水分量は少ないほど好ましい。この直接冷却法をとる場合は上記水分を0重量%に近づけることは困難であるが、前記間接冷却法の場合は水分を0重量%に近づけ、ビスフェノールAの溶解ロスを最小限に抑えることも可能である。晶析槽に導入されてきた不純物の濃度はスラリー粘度やビスフェノールAのフェノール付加物結晶の性状に影響を与える重要な要素であるが、この付加物の結晶化を阻害しない範囲であれば特に制約されない。勿論0重量%またはこれに近いほうが最も好ましいが、通常は多くとも総量で50重量%、好ましくは30重量%以下に管理されることが望ましい。

【0011】上記晶析工程を経て得られる、ビスフェノールAのフェノール溶液である母液及びビスフェノールAのフェノール付加物結晶からなるスラリー溶液は固液分離工程に供給される。この工程において使用される固液分離機器としては通常使用されるものであれば特に制限されないが、ベルトフィルター、ドラムフィルター、トレイフィルター、遠心分離器等が使用される。これら

のフィルター表面には濾布に代表されるシート状濾材が設けられているものが好ましい。もっとも、微細径の貫通孔からなる金属製の濾材はセラミック製多孔体も好ましく使用される。上記のごとく、固液分離機器の種類としては特に限定されるものではないが、固液分離され、生成した結晶層表面に洗浄液をふりかけることができ、該結晶層を洗浄することができるタイプのものが望ましい。結晶層の表面や結晶層間等、結晶の外側に存在する不純物や微量の酸触媒を可能な限り除去することができ、重なりである。固液分離操作は公知の方法がそのまま採用でき、重力、減圧力、遠心力、毛細管現象を利用する表面張力等の分離力が使用できる。

【0012】固液分離機器のフィルター表面に濾過されて堆積された、ビスフェノールAのフェノール付加物結晶を主成分とする固体成分は洗浄液による洗浄に付される。洗浄液としては、フェノール、水、水-フェノール混合液またはこれらにビスフェノールAが溶解された溶液も好ましく使用される。しかし、洗浄操作は被洗浄物の再溶解を伴いやすいため、この溶解ロスを最小限に抑える目的からも、ビスフェノールAの飽和又は飽和に近いフェノール溶液が好ましく使用できる。なお、濾材に結晶が目詰まりを起こしたときは、連続的、断続的、または定期的に洗浄操作を施す必要があるが、この場合は上記各種洗浄液が使用され、溶解力が必要な場合はフェノール、水、水-フェノール混合液が使用されるが、溶解する必要がないときは、前記溶解力の低いビスフェノールAの飽和フェノール溶液等を噴射することで同等の効果を得ることができる。洗浄液としては、特に調製する必要はなく、本発明においては後に述べるごとく、再溶解、再結晶、再固液分離を行うので、その固液分離工程で得られる母液が好ましく使用でき、特に直後の固液分離工程における母液の使用が最も効率的で好ましい。洗浄工程で使用される洗浄液の量は洗浄効率の点で良いことは当然であるが、結晶の再溶解ロス、洗浄液の循環、回収、再使用の観点から自ずと上限があり、通常は、重量基準で結晶量の0.1～1.0倍程度が最も効率的である。

【0013】本発明においては最初の固液分離工程で得られたビスフェノールAのフェノール付加物結晶は、従来法と異なり再度、溶解工程、晶析工程、固液分離工程の少なくとも1回の繰り返し工程に移される。これら工程の繰り返しによりビスフェノールAのフェノール付加物結晶内に取り込まれた不純物が順次減少して行く。この再溶解操作の溶解液としては前記固液分離工程において使用される洗浄液用液即ち、フェノール、水、水-フェノール混合液の他ビスフェノールAの飽和フェノール溶液と同じものが使用できる。この場合、ビスフェノールAのフェノール飽和溶液は本来溶解能力は高いわけであるが、加熱して使用すれば再溶解力も生じ、しかも晶析時にはビスフェノールAの溶解ロスも少ないので効率的

である。全工程的には、本発明のように多段的に晶析操作の繰り返しを行う場合、ここで使用される溶解液としては直後の工程またはそれに近い後段における固液分離工程で得られる母液あるいは該固液分離工程における結晶洗浄液を用いるのが最も効率的である。

【0014】結晶の再溶解は上述のようにして行われるが、再晶析、再固液分離、再々溶解に使用される方法、条件、装置等は最初の晶析、固液分離、再溶解に使用された方法、条件、装置等がそのまま使用できる。なお、上記の最初の固液分離工程で母液として回収される不純物や残留酸触媒を含む液は一部アルカリ分解処理をし、不純物を少なくして最初のアセトンフェノール反応溶媒として循環使用される。このように固液分離による母液の戻り先としては上記前段階または前々段階の再溶解工程、再固液分離の洗浄工程の他、アセトンフェノール反応工程、脱触媒工程、未反応物回収工程、濃縮工程のいずれでもよく、脱触媒工程の上流に戻った場合には循環使用時の濃縮に基づく残留触媒濃度の上昇が抑制できるという利点がある。また、母液の循環使用の場合、不純物や残留酸触媒の濃縮化を防止するために、この循環液の一部を系外に排出するバypass流を作り、別途処理することが効率的であり、適宜採用され得る。経済的にはこのバypass流中に含まれるビスフェノールAを回収するのが望ましく、回収方法としては晶析、蒸留、開裂反応による分解等がある。またこれらの操作を組み合わせて回収率の向上を図ることも可能である。

【0015】次に、本発明にかかる製造方法を工程図で説明する。図1は本発明にかかる高純度ビスフェノールA製造方法の一例を示す2段階晶析の工程図である。各ブロックは各工程を示し、矢印は各工程間の物質移動または操作の流れを示し、カッコ内は各種分離工程で分離された液体及びその使用目的を示す。反応(1)の工程では酸触媒存在下にてフェノールとアセトンの反応が行われ、反応生成物は次の濃縮(1)の工程に移り、ここで不純物、上記酸触媒に塩酸を使用した場合はその塩酸、水その他フェノール等の蒸発による濃縮がおこなわれ、晶析(1)の行われる晶析槽に溶液またはスラリーとしてフィードされる。晶析操作が終了後固液分離

(1)の工程でビスフェノールAのフェノール付加物結晶が母液から分離され、再分散(1)の工程に移る。

【0016】分散工程及びその後の固液分離工程は必要に応じて採られる工程であり、結晶を溶解することは目的とせず、主としてその表面に付着する不純物を除去することが目的であり、高純度ビスフェノールの製造という本発明の本質的目的は一層効果的に達成される。勿論、このような不純物除去なくして所望の製品純度が達成されるならば、直ちに結晶の再溶解に移される。分散されたビスフェノールAのフェノール付加物結晶は固液分離(2)工程で固液分離(1)の工程同様により高純度の結晶が母液から分離され、次の溶解(1)の工程に

移動され、ここで溶解され、結晶中の不純物は溶媒中にも分散され、この状態で続く再晶析(1)の工程において再晶析操作を受ける。この晶析はより高純度の状態で行われることになる。再晶析後、次の固液分離(3)の工程に移り、前記同様に結晶は母液と分離され、該結晶は溶融(1)の工程でビスフェノールAのフェノール付加物は該付加物の分解温度まで加熱される。ただしこの溶融工程では通常は該分解を防ぐため加圧下に行われ、次の脱フェノール(1)工程に移った後にフェノールはビスフェノールAから分離されるが、ビスフェノールAは造粒(1)工程で製品または中間製品としてのペレットにされて排出される。

【0017】次に、固液分離の各工程で生じた母液の流れについて説明する。しかし、この流れは本発明の範囲を限定するものではない。固液分離(1)の工程で得られた母液はアルカリ(NaOH)処理された後、反応(1)の工程に戻されて再使用される。固液分離(2)の工程で得られた母液は固液分離(1)の工程の洗浄液として使用され、固液分離(3)の工程で分離された母液は再分散(1)及び固液分離(2)の各工程の洗浄液として再使用される。一方、濃縮(1)で蒸発されて得られたフェノール(またはフェノール水)は溶解(1)の溶媒、固液分離(3)の洗浄液または反応(1)の工程で原料として使用される。その他、この反応(1)の原料としては、溶融、脱フェノールの工程で分離してきたフェノールも有効に利用される。

【0018】上記の説明では、固液分離(3)の工程後直ちに結晶の溶融工程に入ったが、本発明はこれに限定されないことは当然であり、再度、溶解(1)再晶析(1)固液分離(3)の工程を繰り返してもよい。

【0019】図2は従来のビスフェノール製造工程を示すものである反応(1)の工程の反応生成物は濃縮工程(1)に移り、ここで不純物、触媒の塩酸、水その他フェノール等の蒸発による濃縮がおこなわれるが、使用された触媒の完全または可及の少量まで除去することは困難であるため、中和(1)の工程で中和され、全体は晶析(1)の工程に移される。このようにして得られたスラリーは固液分離(1)の工程で結晶と母液に分離され、結晶は溶融(1)工程で溶融され、続く脱フェノール(1)工程でビスフェノールAとフェノールに分離された後、ビスフェノールAは造粒で製品または中間製品となる。濃縮(1)工程で溶融され、続く脱フェノール(1)工程で得られた母液は反応(1)の工程に返されて再利用される。また脱フェノール(1)工程で分離されたフェノールは固液分離(1)工程の洗浄液に使用される。

【0020】次に、実施例により本発明を説明する。

#### 【実施例】

(実施例) フェノールとアセトンを混合し、これに塩酸を加えて65℃で4時間縮合反応を行った。反応生成物

を蒸留し、塩酸と水と若干のフェノールを塔頂から回収

した。塔底物の組成を以下に示す。

ビスフェノールA	32.0重量%
ビスフェノールAの異性体 (o, p 体)	25000ppm
その他の不純物	11000ppm
フェノール	64.4重量%

このビスフェノールAのフェノール溶液を55℃まで冷却した状態で2時間放置した。溶液はビスフェノールAのフェノール付加物を含むスラリー状態になっていた。これを濾過器で吸引濾過し、得られた結晶をフェノールで洗浄して、結晶サンプル (イ) を作成した。結晶サン

プル (イ) を165℃で溶融し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノールAを得た。このビスフェノールAの不純物濃度と色相 (ハーゼン色数のAPHA No. で表示) を以下に示す。

ビスフェノールAの異性体 (o, p 体)	1200ppm
その他の不純物	520ppm
溶融色	80 (APHA)

【0021】上記結晶サンプル (イ) を作成する過程で得られたビスフェノールAのフェノール付加物結晶100gにフェノール100gを加え95℃に加熱して溶解した。このビスフェノールAのフェノール溶液を55℃まで冷却した状態で2時間放置したところ、該溶液はビスフェノールAのフェノール付加物結晶を含むスラリー

状態になっていた。これを吸引濾過し、得られた結晶をフェノールで洗浄して、結晶サンプル (ロ) を作成した。結晶サンプル (ロ) を165℃で溶融し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノールAを得た。このビスフェノールAの不純物濃度と色相を以下に示す。

ビスフェノールAの異性体 (o, p 体)	180ppm
その他の不純物	100ppm
溶融色	10 (APHA)

【0022】(熱劣化テスト) 実施例で得られた2種類のビスフェノールAのサンプル (イ) (ロ) をそれぞれ180℃で3時間加熱した。加熱後のビスフェノールAの

不純物濃度と色相を測定し、加熱前後の差 (変化) を求めた。

サンプル	(イ)	(ロ)
ビスフェノールAの異性体 (o, p 体)		
の増加 (ppm)	200	50
その他の不純物の増加 (ppm)	9700	120
溶融色の増加 (APHA)	220	40

【0023】

【発明の効果】 フェノールとアセトンで酸触媒の存在下に反応させて得られる反応液を精製して得られるビスフェノールAのフェノール付加物結晶からは直ちには高純度のビスフェノールAは得られないが、この付加物結晶を分離後、再溶解、再晶析、再固液分離を1ないし複数回繰り返すと、ビスフェノールAのフェノール付加物結

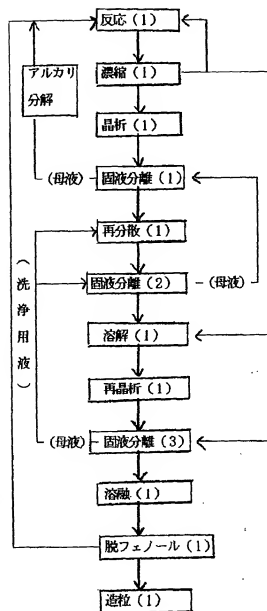
晶から高純度のビスフェノールAが得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

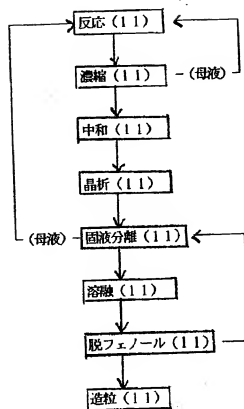
【図1】本発明にかかる製造方法の一例の工程図である。

【図2】従来の製造方法の一例の工程図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 竹上 敬三  
東京都中央区佃二丁目17番15号 月島機械  
株式会社内

(72)発明者 須田 英希  
東京都中央区佃二丁目17番15号 月島機械  
株式会社内